

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-112654

⑫ Int. Cl.

C 08 L 101/00
B 01 J 20/26
C 08 G 81/00

識別記号

LSY
BCQ
NUV

庁内整理番号

A-7445-4J
7108-4G
2102-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高吸水性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭60-252246

⑯ 出 願 昭60(1985)11月11日

⑰ 発 明 者 福 嶋 礼 造 茅ヶ崎市下町屋300

⑱ 発 明 者 青 山 清 神奈川県高座郡寒川町大曲225-3

⑲ 出 願 人 株式会社 協立有機工 東京都中央区銀座7丁目13番15号
業研究所

⑳ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄 外1名

明 稿 書

1 発明の名称

高吸水性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

アニオン性解離基を有する高吸水性樹脂とカチオン性解離基を有する高吸水性樹脂とを混合した高吸水性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は水に溶解しないで大量の水性液体を吸収保持することのできる高吸水性樹脂組成物に関する。従って本発明の組成物は紙おむつ、生理用品等の吸水性の向上、園芸用保水剤、土木用止水剤、芳香剤保持ゲル等に利用できる。

(従来の技術と問題点)

高吸水性樹脂は水性液と接触して自重の数十倍から数百倍の水を吸収する特性を有している。このような高吸水性樹脂の代表的な製造方法は水溶性高分子化合物に架橋剤を加えて、高分子間の架橋を行ったり、親水性の単量体の重合時に架橋剤を

加えて重合と同時に架橋させる方法が知られている。

これまでに提供されている吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸またはそのアルカリ塩、ポリアクリルアミドまたはその部分加水分解物、ポリビニルピロリドン、スルホン化ポリスチレン、ポリブタジエンアミド、2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、セルローズ誘導体、アンプン-アクリロニトリルのグラフト重合物等の合成または天然高分子物を用いたものがある。

これらの高吸水性樹脂は吸水速度を向上させるため、粒径を細かくして使用されるのが通常で、このような吸水性樹脂は紙おむつ、生理用品、使い捨て雑布等の吸水性の向上や、園芸用保水剤、トンネル等の工事やボーリング等の土木事業における止水剤等に用途が広がっている。

吸水性樹脂粉末が水や水溶液と接触して、吸水したゲルは、その粒子間には結合力が働いておらず、吸水能力以上の水の存在下では、容易に流動化する。そのため、おむつや生理用品に使用され

た場合、吸水ゲルがその保持体から流出する。また土木用の止水剤として用いる場合、吸水ゲルの流亡が起り、止水効果の低下を来す。

これまでも、ゲル粒子の個々のゲル強度を向上させる目的で、粒子表面を架橋剤で処理して、粒子表面の架橋密度を高める方法（例えば特開昭58-11722号公報や特開昭59-189103号公報）、粒子表面にカチオン性高分子化合物をコーティングまたは結合させる方法（例えば特開昭60-36534号公報、特開昭60-135432号公報等）があるが、これらの方法による処理を行つても、吸水ゲル粒子間の結合力は働かず、むしろ電気的な反発力によつて、粒子同志は分散作用が働く傾向にある。

（発明の目的および問題点）

本発明は水中において吸水性樹脂ゲル粒子間に結合力を持たせることによりゲルの流動性のない塊状吸水ゲルを形成させることを目的とする。

（問題点を解決するための手段）

上述の問題点を解決するために種々検討の結果、異種の電荷を有する吸水ゲル粒子を共存せしめる

用いることができるが、混合比が1:1に近づくにしたがって、吸水ゲルの固塊化が強く、ゲル強度も向上してくるが、吸水倍率は低下する。従つて、吸水性樹脂の使用目的に応じてその共存率を自由に選択することができる。

従つて本発明の要旨とするところはアニオン性解離基を有する高吸水性樹脂と、カチオン性解離基を有する高吸水性樹脂を混合してなる組成物で、これを用途に応じて最初から粉末状態で混合した組成物を使用することも両者をゲル粒子分散液としての組成物として使用するものである。

（作用）

本発明は上述の構成となつているからアニオン性吸水ゲルとカチオン性吸水ゲルが共存すると、塊状化する理由はゲル粒子の表面に存在する多価イオンセグメントが電気的に結合して、所謂コロイド静電吸着によりイオンコンプレックスを形成するものと考えられる。

（実施例）

本発明は上述の構成となつていて異種電荷の吸

ことにより、吸水ゲル粒子間に結合が起り、塊状化することを見出し、本発明に到達した。

異種電荷を有する吸水ゲル粒子を共存せしめる方法としては吸水前の樹脂粉末粒子を予め混合した後、吸水させる方法が最も簡便である。しかしまた吸水後のゲル粒子分散液を混合した場合も塊状ゲルが得られる。

使用方法は用途に応じて選択すべきで紙おむつ等にはアニオン性吸水性樹脂粉末とカチオン性吸水性樹脂粉末の混合物が吸水剤として使用され、ドライファイバーや吸水速度が改善され、吸水ゲルが保持体から流出することがない。

土木用止水剤として使用する場合には流体の方が使用に便利である。すなわち異種の電荷を有する吸水ゲル分散液をそれぞれ別個に流送し、止水部で混合する方法、あるいは異種電荷の吸水性樹脂粒子を油中に懸濁させ、止水部まで流送することもできる。

アニオン性吸水性樹脂およびカチオン性吸水性樹脂の共存比率は重量比で1:99~99:1の間で

水性樹脂を自由な混合比で用途に応じて利用することができるが、粉末状態の混合組成物であつても、ゲル粒子分散液混合組成物として使用することもできるが、おむつや生理用品等には保持体に粉末混合組成物を利用するのがよく、吸水倍率と吸水速度の前述の関係から実験的に決定するべきである。土木工事用としては、ゲル粒子分散液組成物として使用するのがよい。

本発明に用いることのできるアニオン性の高吸水性樹脂としては、ポリアクリロニトリルの加水分解物、アクリルアミドとアクリル酸の共重合物、ポリアクリルアミドの部分加水分解物、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのホモポリマー及びそのアクリルアミドとの共重合物、アクリルアミドとアクリル酸の共重合物の加水分解物、カルボキシメチルセルローズ、ビニルステレンスルホン酸等の水溶性高分子を重合反応時に架橋剤を加えたり、重合後に架橋剤を加えて架橋させたもの、などである。

カチオン性の吸水性樹脂としてはポリアクリル

アミドのマンニツヒ反応物、ポリアクリルアミン、ジメチルアミノエチルメタアクリレートのホモポリマーまたはアクリルアミドとの共重合物、ジメチルアミノエチルメタアクリレートを塩化メチルで4級化アンモニウム塩としたもののホモポリマーまたはそのアクリルアミドとの共重合物、ポリジメチルアクリルアミン4級アンモニウム塩、4級化ビニルベンジルアミンの重合物、キトサンのアセチル化物、エビクロルヒドリンと多価アミンまたはモノアミンとの縮合反応物等を重合時に架橋剤を加え、または、重合後に架橋剤を加えて架橋させたものなどである。

また非イオン系の吸水性樹脂の粒子表面を処理して表面にアニオン性解離基やカチオン性解離基を持たせたものも本発明の目的に使用できる。

本発明の組成物の吸水ゲルの団塊の大きさを定めるため、および吸水倍率、可溶性成分などについての試験法について述べる。

(イ) 歩留り率

本発明の組成物はカチオン性吸水樹脂および

アニオン性吸水樹脂が水性液中で互に結合しあつて粒径の大きな吸水ゲル体を形成させるもので、そのゲルの団塊化の程度を比較するため両者の共存した吸水ゲルを4メッシュの篩で通過して、篩より洗れたゲルを200メッシュのスクリーンで通過してその重量を測定し、篩に残つた量を計算して求めてその歩留り率を求める。

(ロ) 吸水率

0.9%食塩水(生理食塩水)200mlに吸水性樹脂2gを分散させ1時間静置後、200メッシュのスクリーンで通過し、濾液量を測定して吸水倍率を逆算する。

[吸水性樹脂の合成]

合成例1

アクリル酸720重量部に30%アンモニア水460重量部、水50重量部を冷却しながら混合中和した後、架橋剤としてメチレンビスアクリルアミドを0.4重量部および重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.7重量部、亜硫酸水素ナトリウム0.7重量部を加え60°Cで重合を開始し、得られた塊状

重合体を粉碎して篩にかけ50~100メッシュのアニオン性粉末状吸水性樹脂を得た。

合成例2(以下、部は重量部を示す)

2部のエチルセルローズを溶解した300部のシクロヘキサンを60°Cに加温し、鹽基置換しておく、120部のアクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドと0.1部のメチレンビスアクリルアミドと0.1部の2,2'-アゾビス(2-アミソプロパン)塩酸塩を41部の純水中に溶解し、窒素雰囲気にて前者に添加攪拌を続ける。2時間の反応の後、昇温し、溶液を留出させる。得られた粉末をアセトンにより洗浄し乾燥し粉碎して篩にかけ、50~100メッシュのカチオン性粉末状吸水性樹脂を得た。

実施例1

合成例1により得られたアニオン性吸水性樹脂粉末と合成例2のカチオン性吸水性樹脂粉末を予め99:1~1:99に粉末のまま均一に混合してその1gを500mlの生理食塩水中に分散させ、マグネティックスターラーで10秒間攪拌した後5分間

静置した後、5メッシュ篩での歩留率を測定する。同一サンプルについて吸水倍率、可溶性成分量を測定し、その結果を表1に示す。

比較例1として

合成例1のアニオン性吸水性樹脂単独、

比較例2として

合成例2のカチオン吸水性樹脂単独の試験結果を表1に示した。

実施例2

実施例1で用いたアニオン性およびカチオン性吸水樹脂を、それぞれ0.5gずつ、250mlの生理食塩水に別々に分散して膨潤させた後、それらの分散液を混合して、10秒間マグネティックスターラーで攪拌した後、5分間静置して実施例1と同様の項目について試験を行い、その結果を表1に示した。

実施例3

合成例1のアニオン性吸水樹脂を0.6g、500mlの生理食塩水中に分散、膨潤させ、吸水させた後、合成例2のカチオン性吸水樹脂粉末0.4gを

添加してマグネティクスターラーで10秒間、混合操作した後、5分間静置して、実施例1と同様の項目について試験を行った結果を表1に示した。

表 1

		混 合 比	吸水倍率	残留率
		アニオン：カチオン	(g/g)	(%)
実 施 例 1	№1	99 : 1	65	8
	№2	95 : 5	68	15
	№3	90 : 10	72	36
	№4	80 : 20	61	85
	№5	60 : 40	45	98
	№6	40 : 60	42	95
	№7	10 : 90	41	80
	№8	5 : 95	36	28
	№9	1 : 99	32	5
実施例 2		60 : 40	49	96
実施例 3		60 : 40	46	92
比較例 1		100 : 0	63	0
比較例 2		0 : 100	31	0

(効 果)

実施例1から明らかなようにアニオン性吸水樹脂とカチオン性吸水樹脂を配合して用いることにより、吸水樹脂の団塊化が起る。団塊化の傾向はアニオン性吸水樹脂とカチオン性吸水樹脂の配合比は1 : 1に近づくほど大きくなる。またアニオン性またはカチオン性吸水樹脂を単独で用いる場合よりも反対のイオン性解離基を有する吸水樹脂を1~20重量%混合することによって、吸水倍率を向上させることができる。

実施例2、実施例3では吸水ゲルを混合して用いるのではなく、別々に吸水させた後に混合して用いても、一方の吸水樹脂を水中に分散させた後に、さらに後からもう一方の吸水樹脂を添加吸水させる方法を用いても、同様の効果を発揮することが示されている。

以上のように本発明の高吸水性樹脂組成物は従来のものよりも効率のよい吸水倍率と吸水速度のよい吸水体とすることができ、その用途は更に広くなるものと期待される。

Translation of selected passages from JP-A-112654/1987

Page 1, lower left column, lines 4 to 8 (Claim):

2. Claim:

A high water-absorbent resin composition, which is obtained by mixing an anionic-dissociating-group-containing high water-absorbent resin and a cationic-dissociating-group-containing high water-absorbent resin together.

Page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 3 (Example 1):

Example 1

The anionic water-absorbent resin powder, as obtained in Synthetic Example 1, and the cationic water-absorbent resin powder of Synthetic Example 2 are, as they are powders, uniformly premixed together in the range of 99 : 1 to 1 : 99, and then 1 g of the resultant mixture is dispersed into 500 ml of physiological saline. The stirring is done with a magnetic stirrer for 10 seconds, and then the resultant dispersion is allowed to stand still for 5 minutes. Then, the yield in sieving with a screen of 5 mesh is measured. As to the identical sample, the water absorption capacity and the extractable content are measured. Their results are shown in Table 1.

Page 3, lower right column, line 9 to page 4, upper left column, line 3 (Examples 2 and 3):

Example 2

An amount of 0.5 g each of the anionic water-absorbent resin and the cationic water-absorbent resin, as used in Example 1, were separately dispersed into 250 ml of physiological saline and thereby swollen, and then the resultant dispersions were mixed together. The stirring was done with a magnetic stirrer for 10 seconds, and then the resultant mixture was allowed to stand still for 5 minutes. Tests were done for the

same items as of Example 1. Their results are shown in Table 1.

Example 3

An amount of 0.6 g of the anionic water-absorbent resin of Synthetic Example 1 was dispersed into 500 ml of physiological saline and thereby swollen and allowed to absorb water, and then 0.4 g of the cationic water-absorbent resin powder of Synthetic Example 2 was added thereto. The mixing and stirring were done with a magnetic stirrer for 10 seconds, and then the resultant mixture was allowed to stand still for 5 minutes. Tests were done for the same items as of Example 1. Their results are shown in Table 1.

Page 4, upper left column, upper portions (relevant to Examples 1 to 3) of Table 1:

Table 1

		Mixing ratio anion : cation	Water absorption capacity (g/g)	Yield (%)
Example 1	No.1	99 : 1	65	8
	No.2	95 : 5	68	15
	No.3	90 : 10	72	36
	No.4	80 : 20	61	85
	No.5	60 : 40	45	98
	No.6	40 : 60	42	95
	No.7	10 : 90	41	80
	No.8	5 : 95	36	28
	No.9	1 : 99	32	5
Example 2		60 : 40	49	96
Example 3		60 : 40	46	92